

BEST AVAILABLE COPY

HYDRIERUNG VON POLYMEREN

Publication number: DE2539132

Publication date: 1977-03-17

Inventor: OPPELT DIETER DR; SCHUSTER HERBERT DR; THOERMER
JOACHIM DR; BRADEN RUDOLF DR

Applicant: BAYER AG

Classification:






- International: **C08F8/00; C08C19/02; C08F8/04; C08C19/00; C08F8/00;**
(IPC1-7): C08F8/04

- European: C08C19/02; C08F8/04

Application number: DE19752539132 19750903

Priority number(s): DE19752539132 19750903

Also published as:

 NL7609679 (A)
 JP52032095 (A)
 GB1558491 (A)
 FR2322878 (A1)
 BE845775 (A)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for DE2539132

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 2539 132 C 2

⑤ Int. Cl. 4:
C09K 3/10

⑰ Aktenzeichen: P 25 39 132.6-43
⑱ Anmeldetag: 3. 9. 75
⑲ Offenlegungstag: 17. 3. 77
⑳ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 9. 4. 87

DE 2539 132 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Oppelt, Dieter, Dr., 5090 Leverkusen, DE; Schuster,
Herbert, Dr., 5000 Köln, DE; Thörmer, Joachim, Dr.,
5090 Leverkusen, DE; Braden, Rudolf, Dr., 5074
Odenthal, DE

56 Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene
Druckschriften

DE-OS 23 03 753
US 37 00 637



⑤④ Verwendung hydrierter Dien-Copolymere als temperaturbeständige Materialien auf dem Dichtungssektor

DE 2539 132 C 2

Patentanspruch

Verwendung von Butadien-Acrylnitril-Copolymeren aus 90 bis 45 Gew.-% Butadien und 10 bis 55 Gew.-% Acrylnitril (jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Copolymeren) bei der Herstellung von temperaturbeständigen Dichtungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere hydrierte Dien-Copolymere sind, die durch Hydrierung einer 1 bis 20%igen Lösung der Copolymeren in Chlorbenzol, Toluol, Benzol, Essigester, Methylethylketon, Xylol, Dimethylformamid, Cyclohexanon, Tetrahydrofuran oder Methylenchlorid in Gegenwart von 0,01 bis 10 Gew.-% eines Katalysators aus einer Komplexverbindung von 1- oder 3wertigen Rhodiumhalogeniden und gegebenenfalls 5 bis 25 Gew.-% der im Komplex gebundenen Liganden (jeweils bezogen auf gelöstes Copolymeres) bei 50 bis 150°C und 5 bis 300 atm erhalten wurden.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung hydrierter Copolymere aus Butadien und Acrylnitril als temperaturbeständige Materialien auf dem Dichtungssektor.

Aus dem DRP 570 980 und dem DRP 658 172 sind aus den vorstehenden Monomeren statistisch aufgebaute Copolymere bekannt. Man erhält sie durch Emulsions-Copolymerisation von z. B. Acrylnitril mit konjugierten Dienien wie Butadien.

Aus der US-PS 3 700 637 ist es bekannt, regelmäßig alternierende Copolymere aus Butadien und Acrylnitril herzustellen und mit Hilfe von Rhodium-Komplexen als Katalysatoren unter Erhaltung der Nitrilgruppen zu hydrieren.

Aus der DE-OS 23 03 753 ist es ferner bekannt, daß man aus Butadien-Acrylnitrilcopolymerisaten Dichtungen herstellen kann.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sollen unter Copolymeren sowohl regelmäßig alternierende als auch statistisch aufgebaute Copolymere aus 90 bis 45 Gew.-% Butadien und 10 bis 55 Gew.-% Acrylnitril (jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Copolymeren) verstanden werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung dieser hydrierten Copolymeren als temperaturbeständige Materialien auf dem Dichtungssektor, wobei die hydrierten Copolymeren hergestellt worden sind durch ein Verfahren zur Hydrierung der ungesättigten Copolymeren, bei dem eine 1 bis 20%ige Lösung der Copolymeren in geeigneten organischen Lösungsmitteln in Gegenwart von 0,01 bis 10 Gew.-% eines Katalysators aus einer Komplexverbindung von 1- oder 3wertigen Rhodiumhalogeniden und gegebenenfalls 5 bis 25 Gew.-% der im Komplex gebundenen Liganden (jeweils bezogen auf gelöstes Copolymeres) bei 50 bis 150°C und 5 bis 300 atm hydriert wird.

Für die Hydrierung werden den Lösungen der Copolymere als Katalysator bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% (bezogen auf gelöstes Copolymer) zugesetzt. Geeignete Komplexverbindungen sind solche der allgemeinen Formel I



40 worin

R C₁—C₆-Alkyl, C₆—C₁₃-Aryl oder C₇—C₁₃-Aralkyl,

B P, As, S oder S=O und

X Cl oder Br bedeuten und

45 m den Wert 2 oder 3 und

n den Wert 1 oder 3 hat.

Bevorzugte Komplexverbindungen dieser Art sind Tris(triphenylphosphan)-rhodium(I)-chlorid, Tris(triphenylphosphan)-rhodium(III)-chlorid und Tris(dimethylsulfoxid)-rhodium(III)-chlorid.

50 Der Druck, bei dem die Hydrierung durchgeführt wird, beträgt vorzugsweise zwischen 50 und 100 atm. Hydriert wird bevorzugt bei 75 bis 115°C. Unter diesen Bedingungen ist die Hydrierung nach 3 bis 7 Stunden beendet.

Bevorzugte Lösungsmittel sind Toluol, Benzol, Essigester, Methylethylketon, Xylol, Dimethylformamid, Cyclohexanon, Tetrahydrofuran und Methylenchlorid sowie chloresubstituierte aromatische Lösungsmittel mit 6 bis 12 C-Atomen, z. B. Chlorbenzol.

55 Zur Abtrennung des Katalysators kann das in der DT-AS 1 558 395 beschriebene Verfahren angewendet werden.

Das Hydrierungsprodukt wird aus der Reaktionslösung durch Behandlung mit Wasserdampf oder durch Eingießen in Methanol abgetrennt und anschließend bei vermindertem Druck und etwa 70°C getrocknet.

60 Die qualitative und quantitative Ermittlung der hydrierten bzw. noch vorhandenen Doppelbindungen in den hydrierten Copolymeren erfolgt durch IR-spektroskopische Analyse. Zur weiteren Charakterisierung werden die Jodzahlen und mittels TMA- und Schubmodulmessung die Glasübergangstemperatur der Hydrierungsprodukte bestimmt.

Die hydrierten Copolymere weisen eine erhöhte Zugfestigkeit bei erhöhter Bruchdehnung und zusätzlich eine verbesserte Elastizität auf. Es sind vulkanisierbare Kautschuke, die erfindungsgemäß als temperaturbeständige Materialien, beispielsweise auf dem Dichtungssektor, eingesetzt werden.

In den folgenden Beispielen werden drei verschiedene Acrylnitril-Butadien-Copolymere eingesetzt. Die Prozentangaben sind stets Gewichtsprozent.

Die Mengenangaben über Katalysatoren und Triphenylphosphan beziehen sich jeweils auf das gelöste Copolymer.

Copolymer I: aus 82% Butadien und 18% Acrylnitril
Copolymer II: aus 72% Butadien und 28% Acrylnitril
Copolymer III: aus 62% Butadien und 38% Acrylnitril

5

(jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Copolymeren).

Beispiel 1

10

Eine 2,5%ige Lösung des Copolymeren I in Chlorbenzol wird mit 1% $[(C_6H_5)_3P]_3Rh^I Cl$ und 10% $(C_6H_5)_3P$ versetzt und 5,5 Stunden bei 100°C und 60 atm hydriert.

Nach beendeter Hydrierung wird der Katalysator gemäß DT-AS 1 558 395 abgetrennt. Durch Eingießen der Reaktionslösung in Methanol werden die Reaktionsprodukte ausgefällt und anschließend unter vermindertem Druck bei ca. 70°C getrocknet.

15

Das erhaltene Hydrierungsprodukt hat folgende Eigenschaften:

Hydrierungsgrad: 100% der Vinyl und 100% der trans-Doppelbindungen
Glasübergangstemperatur: $T_g = -31^\circ C$
Jodzahl: Jz = 14

20

Die Aufarbeitung und Charakterisierung der Hydrierungsprodukte der folgenden Beispiele erfolgt wie in Beispiel 1.

25

Beispiel 2

Eine 2,5%ige Lösung des Copolymeren II in Chlorbenzol wird mit 1% $[(C_6H_5)_3P]_3Rh^I Cl$ und 10% $(C_6H_5)_3P$ versetzt und 4,5 Stunden bei 100°C und 60 atm hydriert.

30

Das Hydrierungsprodukt hat folgende Eigenschaften:

Hydrierungsgrad: 100% der Vinyl- und 100% der trans-Doppelbindungen
Glasübergangstemperatur: $T_g = -30^\circ C$
Jodzahl: Jz = 26

35

Beispiel 3

Eine 2,5%ige Lösung des Copolymeren II in Chlorbenzol wird mit 1% $[(C_6H_5)_3P]_3Rh^{III} Cl_3$ und 10% $(C_6H_5)_3P$ versetzt und 5,5 Stunden bei 100°C und 60 atm hydriert.

40

Das Hydrierungsprodukt hat folgende Eigenschaften:

Hydrierungsgrad: 100% der Vinyl- und 100% der trans-Doppelbindungen
Glasübergangstemperatur: $T_g = -30^\circ C$
Jodzahl: Jz = 22

45

Beispiel 4

Eine 2,5%ige Lösung des Copolymeren III in Chlorbenzol wird mit 1% $[(C_6H_5)_3P]_3Rh^I Cl$ und 10% $(C_6H_5)_3P$ versetzt und 6 Stunden bei 100°C und 60 atm hydriert.

50

Das Hydrierungsprodukt hat folgende Eigenschaften:

Hydrierungsgrad: 100% der Vinyl- und 100% der trans-Doppelbindungen
Glasübergangstemperatur: $T_g = -27^\circ C$
Jodzahl: Jz = 22

55

Beispiel 5

Eine 2,5%ige Lösung des Copolymeren I in Toluol wird mit 1% $[(C_6H_5)_3P]_3Rh^I Cl$ und 10% $(C_6H_5)_3P$ versetzt und 4,5 Stunden bei 100°C und 60 atm hydriert.

60

Das Hydrierungsprodukt hat folgende Eigenschaften:

Hydrierungsgrad: 100% der Vinyl- und 48% der trans-Doppelbindungen
Glasübergangstemperatur: $T_g = -43^\circ C$
Jodzahl: Jz = 50

65

Beispiel 6

Eine 2,5%ige Lösung des Copolymeren II in Toluol wird mit 1% $[(C_6H_5)_3P]_3Rh^I Cl$ und 10% $(C_6H_5)_3P$ versetzt

und 5,2 Stunden bei 100°C und 60 atm hydriert.

Das Hydrierungsprodukt hat folgende Eigenschaften:

- Hydrierungsgrad: 100% der Vinyl- und 42% der trans-Doppelbindungen
 5 Glasübergangstemperatur: $T_g = -26^\circ\text{C}$
 Jodzahl: Jz = 95

Beispiel 7

- 10 Eine 2,5%ige Lösung des Copolymeren III in Toluol wird mit 1% $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{Rh}^+\text{Cl}$ und 10% $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ versetzt und 5 Stunden bei 100°C und 60 atm hydriert.
 Das Hydrierungsprodukt hat folgende Eigenschaften:

- Hydrierungsgrad: 100% der Vinyl- und 30% der trans-Doppelbindungen
 15 Glasübergangstemperatur: $T_g = -26^\circ\text{C}$
 Jodzahl: Jz = 60

Beispiel 8

- 20 Eine 2,5%ige Lösung des Copolymeren II in Chlorbenzol wird mit 1% $[(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}]_3\text{Rh}^+\text{Cl}_3$ und 10% $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$ versetzt und 7,5 Stunden bei 100°C und 60 atm hydriert.
 Das Hydrierungsprodukt hat folgende Eigenschaften:

- Hydrierungsgrad: 100% der Vinyl- und 100% der trans-Doppelbindungen
 25 Glasübergangstemperatur: $T_g = -29^\circ\text{C}$
 Jodzahl: Jz = 29

Beispiel 9

- 30 Eine 2,5%ige Lösung des Copolymeren II in Benzol wird mit 1% $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{Rh}^+\text{Cl}_3$ und 10% $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ versetzt und 6,2 Stunden bei 100°C und 60 atm hydriert.
 Das Hydrierungsprodukt hat folgende Eigenschaften:

- Hydrierungsgrad: 100% der Vinyl- und 90% der trans-Doppelbindungen
 35 Glasübergangstemperatur: $T_g = -30^\circ\text{C}$
 Jodzahl: Jz = 19

Beispiel 10

- 40 Eine 2,5%ige Lösung des Copolymeren II in Essigester wird mit 1% $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{Rh}^+\text{Cl}$ und 10% $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ versetzt und 5,5 Stunden bei 100°C und 60 atm hydriert.
 Das Hydrierungsprodukt hat folgende Eigenschaften:

- Hydrierungsgrad: 100% der Vinyl- und 50% der trans-Doppelbindungen
 45 Glasübergangstemperatur: $T_g = -38^\circ\text{C}$
 Jodzahl: Jz = 77

Beispiel 11

- 50 Eine 2,5%ige Lösung des Copolymeren II in Methyläthylketon wird mit 1% $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{Rh}^+\text{Cl}$ und 10% $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ versetzt und 6 Stunden bei 100°C und 60 atm hydriert.
 Das Hydrierungsprodukt hat folgende Eigenschaften:

- Hydrierungsgrad: 100% der Vinyl- und 40% der trans-Doppelbindungen
 55 Glasübergangstemperatur: $T_g = -39^\circ\text{C}$
 Jodzahl: Jz = 119

Beispiel 12

- 60 Eine 2,5%ige Lösung des Copolymeren in Xylol wird mit 1% $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{Rh}^+\text{Cl}$ und 10% $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ versetzt und 6,5 Stunden bei 100°C und 60 atm hydriert.
 Das Hydrierungsprodukt hat folgende Eigenschaften:

- Hydrierungsgrad: 100% der Vinyl- und 59% der trans-Doppelbindungen
 65 Glasübergangstemperatur: $T_g = -39^\circ\text{C}$
 Jodzahl: Jz = 73

25 39 132

Beispiel 13

Eine 2,5%ige Lösung des Copolymeren II in Dimethylformamid wird mit 1% $[(C_6H_5)_3P]_3Rh^+Cl^-$ und 10% $(C_6H_5)_3P$ versetzt und 4 Stunden bei 100° C und 60 atm hydriert.
Das Hydrierungsprodukt hat folgende Eigenschaften:

Hydrierungsgrad: 100% der Vinyl- und 59% der trans-Doppelbindungen
Glasübergangstemperatur: $T_g = -42^\circ C$
Jodzahl: $J_z = 144$

5

10

Beispiel 14

Eine 2,5%ige Lösung des Copolymeren II in Cyclohexanon wird mit 1% $[(C_6H_5)_3P]_3Rh^+Cl^-$ und 10% $(C_6H_5)_3P$ versetzt und 4 Stunden bei 100° C und 60 atm hydriert.
Das Hydrierungsprodukt hat folgende Eigenschaften:

Hydrierungsgrad: 100% der Vinyl- und 38% der trans-Doppelbindungen
Glasübergangstemperatur: $T_g = -41^\circ C$
Jodzahl: $J_z = 114$

15

20

Beispiel 15

Eine 2,5%ige Lösung des Copolymeren II in Tetrahydrofuran wird mit 1% $[(C_6H_5)_3P]_3Rh^+Cl^-$ und 10% $(C_6H_5)_3P$ versetzt und 3,2 Stunden bei 100° C und 60 atm hydriert.
Das Hydrierungsprodukt hat folgende Eigenschaften:

Hydrierungsgrad: 100% der Vinyl- und 31% der trans-Doppelbindungen
Glasübergangstemperatur: $T_g = -39^\circ C$
Jodzahl: $J_z = 113$

25

30

Beispiel 16

Eine 2,5%ige Lösung des Copolymeren II in Methylenchlorid wird mit 1% $[(C_6H_5)_3P]_3Rh^+Cl^-$ und 10% $(C_6H_5)_3P$ versetzt und 6,5 Stunden bei 100° C und 60 atm hydriert.
Das Hydrierungsprodukt hat folgende Eigenschaften:

Hydrierungsgrad: 100% der Vinyl- und 12% der trans-Doppelbindungen
Glasübergangstemperatur: $T_g = -40^\circ C$
Jodzahl: $J_z = 160$

35

40

Die Ergebnisse der Beispiele 1 bis 16 sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

45

50

55

Tabelle 1

| Bei- spiel | Copoly- mer | Lösungs- mittel | Katalysator | Hydrierungs- grad [%] | | T _g | Jz |
|---------------|----------------|--------------------|--------------------------------|--------------------------|--------------------|----------------|-----|
| | | | | Vinyl- | trans- Doppelb. | | |
| 1 | I | Chlorbenzol | $[(C_6H_5)_3P]_3Rh^I Cl$ | 100 | 100 | -31 | 14 |
| 2 | II | Chlorbenzol | $[(C_6H_5)_3P]_3Rh^I Cl$ | 100 | 100 | -30 | 26 |
| 3 | II | Chlorbenzol | $[(C_6H_5)_3P]_3Rh^{III} Cl_3$ | 100 | 100 | -30 | 22 |
| 4 | III | Chlorbenzol | $[(C_6H_5)_3P]_3Rh^I Cl$ | 100 | 100 | -27 | 22 |
| 5 | I | Toluol | $[(C_6H_5)_3P]_3Rh^I Cl$ | 100 | 48 | -43 | 50 |
| 6 | II | Toluol | $[(C_6H_5)_3P]_3Rh^I Cl$ | 100 | 42 | -26 | 95 |
| 7 | III | Toluol | $[(C_6H_5)_3P]_3Rh^I Cl$ | 100 | 38 | -26 | 60 |
| 8 | II | Chlorbenzol | $[(CH_3)_2S=O]_3Rh^{III} Cl_3$ | 100 | 100 | -29 | 29 |
| 9 | II | Benzol | $[(C_6H_5)_3P]_3Rh^{III} Cl_3$ | 100 | 90 | -30 | 19 |
| 10 | II | Essigester | $[(C_6H_5)_3P]_3Rh^I Cl$ | 100 | 50 | -38 | 77 |
| 11 | II | Methylethylketon | $[(C_6H_5)_3P]_3Rh^I Cl$ | 100 | 40 | -39 | 119 |
| 12 | II | Xylol | $[(C_6H_5)_3P]_3Rh^I Cl$ | 100 | 59 | -39 | 73 |
| 13 | II | Dimethylformamid | $[(C_6H_5)_3P]_3Rh^I Cl$ | 100 | 59 | -42 | 144 |
| 14 | II | Cyclohexanon | $[(C_6H_5)_3P]_3Rh^I Cl$ | 100 | 38 | -41 | 114 |
| 15 | II | Tetrahydrofuran | $[(C_6H_5)_3P]_3Rh^I Cl$ | 100 | 31 | -39 | 113 |
| 16 | II | Methylenchlorid | $[(C_6H_5)_3P]_3Rh^I Cl$ | 100 | 12 | -40 | 160 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.